

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-199719
(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.CI. C01F 7/44
B01J 2/00
B01J 2/16
C01B 13/14

(21)Application number : 2000-002234 (71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK
(22)Date of filing : 11.01.2000 (72)Inventor : KUNITOMO OSAMU
WATANABE SHOJIRO
NAITO SAKATOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL ALUMINA POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily produce a spherical alumina powder having low sodium content and a spherical shape suitable for exhibiting resistance to mold abrasion, and high fluidity, and excellent in reliability in the moist state.

SOLUTION: This method for producing the spherical alumina having ≤ 20 ppm sodium content by spraying a powder of an alumina raw material into a high-temperature flame is characterized by 1–50% siliceous powder having 0.1–2.0 mm average particle diameter, expressed in terms of SiO₂ and present in the powder of the alumina raw material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-199719

(P2001-199719A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 1 F 7/44
B 0 1 J 2/00
2/16
C 0 1 B 13/14

識別記号

F I
C 0 1 F 7/44
B 0 1 J 2/00
2/16
C 0 1 B 13/14

テマコード(参考)
A 4 G 0 0 4
B 4 G 0 4 2
4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-2234(P2000-2234)

(22)出願日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 國友 修

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 渡辺 祥二郎

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 内藤 栄俊

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】球状アルミナ粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】金型摩耗性と高流動性とを発現させるのに適度な球状を有し、しかも耐湿信頼性に優れた低ソーダ球状アルミナ粉末を容易に製造すること。

【解決手段】アルミナ原料粉末を、高温火炎中に溶射し、球状アルミナを製造する方法において、アルミナ原料粉末中に平均粒径0.1~2.0mmのシリカ質粉末をSiO₂換算で1~50%存在させることを特徴とするソーダ含有率20ppm以下の球状アルミナ粉末の製造方法。

0 ppm以下の球状アルミナ粉末の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0007】本発明で使用されるアルミナ原料としては、水酸化アルミニウム粉末、アルミナ粉末等が挙げられる。これらの粒度は、所望する製品粒度と球状程度に応じて適切に選択される。

【0008】一方、シリカ質粉末としては、平均粒径

10 0.1~2.0mmの珪石、石英等のシリカ質粉末が用いられる。本発明においては、シリカ質粉末の平均粒径と使用量が重要である。平均粒径が0.1mmよりも小さいと、回収後に球状アルミナ粉末との分離が困難となり、また2mmよりも大きいと、低ソーダ化効果が低下する。シリカ質原料の割合は、アルミナ原料に対し、内割でSiO₂換算1~50%、好ましくは5~20%である。1%よりも少ないと低ソーダ化効果が不十分となり、また50%をこえても低ソーダ化効果は向上しない。

20 【0009】シリカ質粉末を存在させたアルミナ原料粉末を高温火炎に溶射するには、アルミナ原料とシリカ質粉末とをあらかじめ混合しておき、それを同一ラインから溶射する方法が好ましいが、アルミナ原料とシリカ質粉末とを別々の溶射バーナーから供給することもできる。

【0010】本発明において、高温火炎温度は、高球形度の球状アルミナ粉末を得るために、またシリカ質粉末をシリカフュームとして揮発させるために、約2000℃程度に高められる。その結果、球状化されたアルミナ粒子同士、シリカ質粉末が溶融した溶融シリカ粒子同士、更にはアルミナ粒子と溶融シリカ粒子との間に合着が起こり、回収されたアルミナ粉末の球形度、純度を低下させる恐れがある。そこで、原料の溶射に際しては、その分散性を高めるため、フィード法が乾式である場合には、フィード管部をエゼクタ効果と高速空気流によるせん断力による分散を利用したリングノズル方式が好ましく、また湿式である場合には、原料粉末を媒体中に分散させてスラリーとし、それを火炎中に霧状で噴霧することが好ましい。

40 【0011】高温火炎を形成するには、水素、天然ガス、アセチレンガス、プロパンガス、ブタン等の可燃ガスと、空気、酸素等の助燃ガスとをバーナーから噴射させることによって行うことができる。本発明においては、この可燃ガス及び／又は助燃ガスの一部又は全部を用いて原料粉末の一部又は全部を噴射することができる。より効率的かつ経済的に球状アルミナ粉末を製造することができる。

【0012】本発明においては、高温火炎中で溶射されたシリカ質粉末の一部又は全部がシリカフュームとして揮発する。この揮発成分は、火炎外で冷却されてフュー

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミナ原料粉末を、高温火炎中に溶射し、球状アルミナを製造する方法において、アルミナ原料粉末中に平均粒径0.1~2.0mmのシリカ質粉末をSiO₂換算で1~50%存在させることを特徴とするソーダ含有率20ppm以下の球状アルミナ粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱伝導性、充填性、耐湿信頼性に優れ、充填材として好適な低ソーダ球状アルミナ粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、球状アルミナ粉末は、熱伝導性、絶縁性に優れていることから、半導体封止材の充填材や基板等に用いられている。球状アルミナ粉末は、アルミニウム系化合物を高温火炎中に溶射し、球状化する方法が一般的に知られている。この方法によれば、摩耗特性、流動性に優れた球状アルミナ粉末を得ることができるが、その反面、用いられる原料は、例えばバイヤー法によって製造された水酸化アルミニウム粉末であるので、少なくとも数百ppmのソーダ成分が不可避的に含まれており、それが製品に残存するという問題がある。ソーダ成分の多い充填材を例えば半導体封止材に用いると、その耐湿信頼性を著しく低下させてしまう。

【0003】そこで、これまでに、アルミナ粉末の低ソーダ化については多くの提案がなされている。例えば、特開平5-294613号公報、特開平7-41318号公報には、破碎アルミナ粉末をハロゲン化合物の存在下で加熱処理をし、低ソーダ化を行うと共に、カッティングエッジのない丸みを帯びた粒子（角取り粒子）とすることが開示されている。しかしながら、得られた角取りアルミナは、破碎形状アルミナ粉末よりも摩耗特性は確かに改善され、流動性も向上したが、球状とは言い難いので、球状溶融シリカ粉末と同等レベルまでには流動性を改善することができない。また、ソーダ成分の低減効果も十分ではなく、更には、環境上、ハロゲンを系外に放出させない十分な配慮が必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐金型摩耗性と高流動性とを発現させるのに適度な球状を有し、しかも耐湿信頼性に優れた低ソーダ球状アルミナ粉末を容易に製造することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、アルミナ原料粉末を、高温火炎中に溶射し、球状アルミナを製造する方法において、アルミナ原料粉末中に平均粒径0.1~2.0mmのシリカ質粉末をSiO₂換算で1~50%存在させることを特徴とするソーダ含有率2

ムドシリカとなる。このフュームドシリカは、回収された粉末中のアルミナ粒子やシリカ粒子の100倍以上の比表面積を有するものである。そのため、アルミナ原料より揮発したソーダ成分が系内で冷却・固化する際に、大部分がこのフュームドシリカと反応もしくは吸着して捕獲され、上記比表面積の著しい相違を利用して分離・除去される。

【0013】火炎処理された粉末から低ソーダ球状アルミナ粉末を分離・回収するには、サイクロン、重力沈降、ルーバー、バグフィルター等の捕集装置が用いられる。この場合において、ソーダ成分を捕獲したフュームドシリカは、その比表面積が球状アルミナ粉末に比べて著しく小さいので、最終のバグフィルターで回収し、球状アルミナ粉末はその前段階のサイクロン等で回収できるように捕集系装置を設計する。また、分離・回収された球状アルミナ粉末に混入したシリカ質粉末は、その粒径が0.1～2.0mmであることを利用して、篩、分級機等を用い、必要に応じて分離・除去する。

【0014】本発明によれば、ソーダ成分含有率20ppm以下、条件を選べば10ppm以下の球状アルミナ粉末を容易に製造することができる。従って、本発明で製造された球状アルミナ粉末は、ソーダ成分含有率が小さいので、半導体封止材の充填材として用いても、その耐湿信頼性が著しく高まる。

【0015】本発明において、ソーダ成分含有率は、試料10gを100mlの純水中に浸漬し、100℃の温度で24時間放置した際に抽出されたソーダ成分を原子吸光法で測定することができる。

【0016】本発明で製造される球状アルミナ粉末の球状の程度は、平均球形度が0.90以上、特に0.95以上であることが好ましい。0.9よりも低くなると、金型摩耗性と流動性が低下する。

【0017】平均球形度は、走査型電子顕微鏡（日本電子社「JSM-T200型」）と画像解析装置（日本アビオニクス社製）を用い、以下のようにして測定することができる。

【0018】先ず、粉末のSEM写真から粒子の投影面積（A）と周囲長（PM）を測定する。周囲長（PM）に対応する真円の面積を（B）とすると、その粒子の球形度はA/Bとして表示できる。そこで、試料粒子の周囲長（PM）と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM / 2\pi)^2$ となり、個々の粒子の粒径度は、球形度=A/B=A×4π/(PM)²として算出することができるので、任意の粒子200個の平均値を粉末の平均球形度として求める。

【0019】

【実施例】以下、実施例、比較例を挙げて更に具体的に本発明を説明する。

【0020】図1に示される装置を用い、球状アルミナ粉末を製造した。溶融炉1の頂部には、燃料ガス供給管3、助燃ガス供給管4、原料粉末供給管5を接続した2本のバーナー2が設置されている。各バーナーから、原料粉末を溶射し、溶融炉にて球状アルミナ粉末の生成、ソーダ成分の除去を行っている。溶融炉から排出された粉末は、プロワー8で吸引され、サイクロン6、バグフィルター7で分離・回収される。サイクロン6で捕集された粉末は、振動篩を用いて、粒径の大きいシリカ質粉末を主成分とする粒子が分離・除去され、球状アルミナ粉末が回収される。

【0021】原料粉末を酸素20Nm³/hrのキャリアガスに同伴させて各バーナーに搬送した。各バーナーからは、燃料ガスとしてLPG12Nm³/hr、助燃ガス34Nm³/hrを噴射させて火炎を形成し、その火炎中に原料粉末40kg/hrを噴射した。

【0022】実験番号1～5（実施例） 実験番号6～9（比較例）

平均粒径3.8.7μm、ソーダ成分含有率300ppmの水酸化アルミニウム粉末（日本軽金属社製、商品名BW33）と石英粉末とを表1の割合で混合し、火炎溶融した。なお、表1の石英粉末の添加率は、SiO₂換算値である。

【0023】サイクロンから回収された粉末を、0.105mm目開きの網の振動篩を用いて篩下分を除去し、得られた球状アルミナ粉末のソーダ成分含有率を上記に従い測定した。また、平均粒径、収率及び純度を以下に従って測定した。それらの結果を表1に示す。なお、平均球形度は、いずれも0.96以上であった。

【0024】（1）平均粒径

コールター社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置（商品名「LS-230」）を用いて測定した。

【0025】（2）球状アルミナ粉末収率

（得られた球状アルミナ粉末の質量）/（混合原料粉末の質量）より収率を求めた。なお、水酸化アルミニウムを原料とした場合、水酸化アルミニウムから球状アルミナを生成する過程において0.65%の質量変化が起こり、収率が低くなることを考慮されるべきである。

【0026】（3）球状アルミナ粉末純度

理学電機社製全自動蛍光X線分析装置（商品名「RIX-3000」）を用いて測定した。試料10gを成形圧150kPaで加圧成形し、あらかじめ数種の比率の異なる球状アルミナ粉末とシリカ粉末との混合粉末を用いて作成された検量線をもとに、蛍光X線強度から定量を行った。なお、スペクトル線にはAl-K α を用い、定量には測定角度144.8°のピークを用いた。

【0027】

【表1】

実験番号	石英粉末 添加率 (%)	石英粉末 平均粒径 (mm)	ソーダ成分 含有率 (ppm)	アルミナ粉末 平均粒径 (μm)	收率 (-)	純度 (%)
1	3.0	1.0	15	28.2	0.63	>99.9
2	15.0	1.0	8	28.2	0.56	>99.9
3	30.0	1.0	4	28.2	0.50	>99.9
4	15.0	2.0	12	28.2	0.56	>99.9
5	15.0	0.4	6	28.2	0.56	>99.9
6	0.0	—	75	28.2	0.65	>99.9
7	65.0	0.9	4	28.6	0.43	>99.9
8	15.0	0.05	—	—	—	80
9	15.0	3.5	32	28.2	0.58	>99.9

【0028】表1より、本発明の製造条件で製造された実験番号1～5の球状アルミナ粉末は、ソーダ成分含有率が20 ppm以下であり、しかも高收率で製造されていることが分かる。これに対し、実験番号6の石英粉末無添加、実験番号9の比較例では、ソーダ成分含有率が20 ppmを超えており、また実験番号7では收率が0.6を下回り、実験番号8では生成された球状アルミニナ粉末と石英粉末の篩による分離を行うことができなかった。

【0029】実験番号10（実施例） 実験番号11（比較例）

平均粒径29 μm、ソーダ成分含有率1000 ppmの水酸化アルミニウム粉末（アルコア社製、商品名「B-30325」）を用いたこと以外は、実験番号10については実験番号3と同様に、実験番号11については実験番号7と同様にして行った。その結果を表2に示す。*

* 【0030】実験番号12～13（実施例）

実験番号2で用いた水酸化アルミニウム粉末をボールミルで8時間又は24時間粉碎し、平均粒径5 μm（実験番号12）又は平均粒径1 μm（実験番号13）、ソーダ成分含有率300 ppmとしたものを用いたこと以外は、実験番号2と同様にして行った。その結果を表2に示す。

【0031】実験番号14（実施例） 実験番号15（比較例）

平均粒径30 μm、ソーダ成分含有率1000 ppmのアルミナ粉末を用いたこと以外は、実験番号14については実験番号2と同様に、実験番号15については実験番号7と同様にして行った。その結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

実験番号	石英粉末 添加率 (%)	石英粉末 平均粒径 (mm)	ソーダ成分 含有率 (ppm)	アルミナ粉末 平均粒径 (μm)	收率 (-)	純度 (%)
10	30.0	1.0	19	22.0	0.50	>99.9
11	0.0	—	350	22.0	0.65	>99.9
12	15.0	5.0	10	3.8	0.56	>99.9
13	15.0	1.0	7	0.76	0.56	>99.9
14	15.0	1.0	3	30.0	0.56	>99.9
15	0.0	—	50	30.0	0.65	>99.9

【0033】表2の実験番号10と11の対比から明らかのように、石英粉末無添加の場合はアルミナ粉末のソーダ成分含有率が350 ppmであったのに対し、それをアルミナ原料に存在させることによって20 ppm以下となり、低ソーダ化効果が顕著に現れた。

【0034】また、実験番号12、13から、原料の水酸化アルミニウム粉末の粒度を変更しても低ソーダ球状アルミナ粉末が得られることが分かった。更には、実験番号14から、水酸化アルミニウム粉末をアルミナ粉末に変えて、石英粉末を存在させることによって、低ソ

ーダ球状アルミナ粉末を得ることができた。

【0035】次に、本発明の球状アルミナ粉末の充填材としての効果を確認するため、半導体封止材を調合し、耐湿信頼性を以下に従い評価した。それらの結果を表3に示す。

【0036】用いた充填材は、各実験番号で得られた球状アルミナ粉末と平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の球状アルミナ粉末（アドマテックス社製、商品名「AO-802」）とを8:2の質量比で混合し、これにシランカップリング剤としてオルガノシラン（信越化学社製、商品名「KB 10 M403」）を外割で0.4%混合したものである。

【0037】半導体封止材の調合は、エポキシ樹脂としてオットクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、商品名「EOCN-1020」）、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（群栄化学社製、商品名「PSM-4261」）、モタン酸エステル離型剤（クラリアンドジャパン社製、商品名「Wax E flakes」）及び硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン（北興化学社製）を、63.8:32.1:0.6:3.5の質量割合で配合した。これに上記充填材を内割で70vol%混合し、熱ロールで10分間混練した後、冷却粉碎をして行った。

【0038】耐湿信頼性試験は、アルミニウム配線を有する16ピンモニターICをトランスファー成形し、硬化後260℃のハンダ浴に10秒間浸漬した後、120℃、2気圧の水蒸気で20V印可し、アルミニウム配線のオープン不良率（断線率）とリーグ不良率（アルミニウム線間の漏れ電流値が10nA以上になった率）との和が50%以上になるまでの時間を求めた。試料個数は20個用い、その平均値をとった。

【0039】

【表3】

用いられた球状アルミナ粉末の 実験番号	耐湿信頼性 (hr)
1	145
2	160
3	180
4	140
5	165
10	110
12	145
13	165
14	135
6	60
7	200
8	測定不能
9	95
11	5

【0040】表3より、本発明で製造された低ソーダ球状アルミナ粉末を用いた半導体封止材の耐湿信頼性は、全て100hr以上であることが分かる。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、金型摩耗性と高流動性とを発現させるのに適度な球状を有し、しかも耐湿信頼性に優れた低ソーダ球状アルミナ粉末を容易に製造することができる。

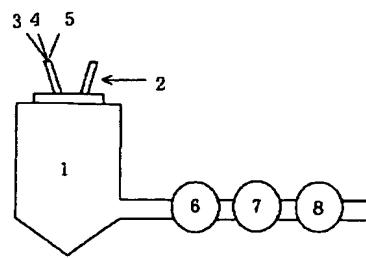
【図面の簡単な説明】

【図1】球状アルミナ粉末の製造装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 溶融炉
- 2 バーナー
- 3 燃料ガス供給管
- 4 助燃ガス供給管
- 5 原料粉末供給管
- 6 サイクロン
- 40 7 バグフィルター
- 8 プロワー

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G004 KA00
4G042 DA01 DB01 DB09 DB10 DB32
DC03 DD03 DE05
4G076 AA02 AB06 BA39 BA46 BC01
BE20 CA03 CA26 CA36 DA02
FA01